

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-143866

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

C08J 9/18
C08F 4/642
C08J 9/24
C08L 23/10
//(C08L 23/10
C08L 23:04)

(21)Application number : 10-326546

(71)Applicant : CHISSO CORP

(22)Date of filing : 17.11.1998

(72)Inventor : SAITO NORIAKI
MAEHARA HIROYUKI
YAMANAKA YUICHI

(54) PREFOAMED OLEFIN (CO)POLYMER PARTICLE, PRODUCTION THEREOF, AND IN-MOLD MOLDED FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain foamed particles having fine and uniform cell size by using a (co)polymer composition comprising, as effective ingredients, specified amounts of ultrahigh-mol.wt. PE(polyethylene) and PP(polypropylene), each having a specified intrinsic viscosity.

SOLUTION: The (co)polymer composition used comprises 0.01-5.0 pts.wt. ultrahigh-mol.-wt. PE which is an ethylene homopolymer and/or an ethylene-olefin copolymer having an ethylene unit content of at least 50 wt.% and has an intrinsic viscosity in tetralin at 135° C of 15-100 dl/g and 100 pts.wt. PP which is a propylene homopolymer and/or a propylene-olefin copolymer having a propylene unit content of at least 50 wt.% and has an intrinsic viscosity in tetralin at 135° C of 0.2-10 dl/g. The prefoamed particles are charged into a metal mold and thermally fused to give an in-mold molded foam having the same shape as that of the mold cavity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143866

(P2000-143866A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 J 9/18	C E S	C 0 8 J 9/18	4 F 0 7 4
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	4 J 0 0 2
C 0 8 J 9/24		C 0 8 J 9/24	4 J 0 2 8
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	
// (C 0 8 L 23/10			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-326546

(22) 出願日 平成10年11月17日 (1998. 11. 17)

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 斉藤 則昭

千葉県市原市君塚五丁目23番地1

(72) 発明者 前原 浩之

千葉県茂原市六ツ野3115番地3

(72) 発明者 山中 勇一

千葉県市原市五井8890

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン (共) 重合体予備発泡粒子、その製造方法及び型内発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】 発泡の大きさが均一かつ緻密なポリプロピレン系予備発泡粒子とその製造法等の提供。

【解決手段】 下記 (a)、(b) 成分を有効成分とするオレフィン共重合体組成物を用いてなる予備発泡粒子。

(a) エチレン単独 (共) 重合体で、その固有粘度 $[\eta_A]$ が $15 \sim 100 \text{ dl/g}$ (テトラリン中 135°C) のもの $0.01 \sim 5$ 重量部と (b) プロピレン (オレフィン) 単独 (共) 重合体で、その固有粘度 $[\eta_B]$ が $0.2 \sim 10 \text{ dl/g}$ (テトラリン中 135°C) のもの 100 重量部。【効果】 固有粘度 $[\eta_A]$ 、 $[\eta_B]$ もしくは組成範囲が上記範囲内でないものと比較して、予備発泡粒子の気泡径および型内発泡成形体の密度分布ならびに性状がいつも良好であった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (a)、(b) の成分を有効成分とするオレフィン (共) 重合体組成物を用いてなる予備発泡粒子。

(a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位 50 重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 15~100 dl/g の範囲の超高分子量ポリエチレンを 0.01~5.0 重量部と、

(b) プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を 50 重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体からなり、該単独重合体および/または該共重合体の 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 0.2~10 dl/g であるポリプロピレンを 100 重量部。

【請求項 2】 オレフィン (共) 重合体組成物が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子 1 モルに対し 0.01~1000 モルの周期表 (1991 年版) 第 1 族、第 2 族、第 12 族および第 13 族に属する金属よりなる群から選択され金属の有機金属化合物 (AL1) および遷移金属原子 1 モルに対し 0~500 モルの電子供与体 (E1) の組合せからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させた (a) 成分の超高分子量ポリエチレンとを含む予備活性化触媒の存在下にプロピレンの単独またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンを本 (共) 重合させて (b) 成分のポリプロピレンを製造してなる請求項 1 に記載の予備発泡粒子。

【請求項 3】 下記 (a)、(b) の成分を有効成分とするオレフィン (共) 重合体組成物を用いた樹脂粒子と揮発性発泡剤を密閉容器内で水に分散させ、該分散液を加熱した後、該密閉容器内の内容物を密閉容器内の圧力よりも低い圧力雰囲気下に放出する予備発泡粒子の製造方法。

(a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位 50 重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 15~100 dl/g の範囲の超高分子量ポリエチレンを 0.01~5.0 重量部と、

(b) プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を 50 重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体からなり、該単独重合体および/または該共重合体の 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 0.2~10 dl/g であるポリプロピレンを 100 重量部。

【請求項 4】 オレフィン (共) 重合体組成物が、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子 1 モルに対し 0.01~1000 モルの周期表 (1991 年版) 第 1 族、第 2 族、第 12 族および第 13 族に属する金属よりなる群

から選択された金属の有機金属化合物 (AL1) および遷移金属原子 1 モルに対し 0~500 モルの電子供与体 (E1) の組合せからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させた下記 (a) 成分の超高分子量ポリエチレンとを含む予備活性化触媒の存在下にプロピレンの単独またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンを本 (共) 重合させて下記 (b) 成分のポリプロピレンを製造してなるものである該組成物を用いた樹脂粒子と揮発性発泡剤を密閉容器内で水に分散させ、該分散液を加熱した後、該密閉容器内の内容物を密閉容器内の圧力よりも低い圧力雰囲気下に放出する予備発泡粒子の製造方法。

(a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位 50 重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 15~100 dl/g の範囲の超高分子量ポリエチレンを 0.01~5.0 重量部と、

(b) プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を 50 重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体からなり、該単独重合体および/または該共重合体の 135℃ のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が 0.2~10 dl/g であるポリプロピレンを 100 重量部。

【請求項 5】 請求項 1、請求項 2 のいずれかに記載の予備発泡粒子を金型内に充填し、粒子を加熱融着させ該金型通りの形状に成形した型内発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン (共) 重合体組成物を用いた予備発泡粒子、その製造方法及びそれを用いた型内発泡成形体に関する。さらに詳しくは、特定の固有粘度を有する超高分子量ポリエチレンとポリプロピレンを含むオレフィン (共) 重合体組成物を用いた予備発泡粒子、その製造方法及びそれを用いた型内発泡成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 発泡剤を含有する熱可塑性樹脂予備発泡粒子を型内で加熱成形して所望の形状の成形体を得る方法が知られている。特にポリプロピレン系樹脂を基材樹脂に使用した成形体は、耐熱性、機械的強度、衝撃特性のバランスに優れている。しかしながら、ポリプロピレンは結晶性が高いために融点以下では殆ど流動しないが、融点を超えると急激に粘度が減少し、著しい流動性を示す。従って発泡剤を含有するポリプロピレン粒子を加熱し発泡剤をガス化させることにより発泡粒子を製造する場合にはポリプロピレンの流動性を発泡に適した状態に保持することが困難であった。発泡を安定化するためにはポリプロピレンの熔融時の強度を高めることが有用であり、熔融強度を高める方法が種々提案されてい

10

20

30

40

50

る。

【0003】ポリプロピレンの溶融時の強度を高める方法として、溶融状態において、ポリプロピレンに有機過酸化物と架橋助剤を反応させる方法（特開昭59-93711号公報、特開昭61-152754号公報等）、半結晶性ポリプロピレンに低分解温度過酸化物を酸素不存在下で反応させて、自由端鎖分岐を有しゲルを含まないポリプロピレンを製造する方法（特開平2-298536号公報）などが開示されている。

【0004】溶融張力等の溶融粘弾性を向上させる他の方法として、固有粘度または分子量の異なるポリエチレン若しくはポリプロピレンを配合した組成物や、このような組成物を多段階重合によって製造する方法が提案されている。

【0005】たとえば、超高分子量ポリプロピレン2〜30重量部を通常のポリプロピレン100重量部に添加し、融点以上210℃以下の温度範囲で押し出す方法（特公昭61-28694号公報）、多段階重合法により得られた極限粘度比が2以上の分子量の異なる2成分のポリプロピレンからなる押し出しシート（特公平1-12770号公報）、高粘度平均分子量のポリエチレンを1〜10重量%含む、粘度平均分子量の異なる3種類のポリエチレンからなるポリエチレン組成物を溶融混練法、若しくは多段階重合法によって製造する方法（特公昭62-61057号公報）、高活性チタン・バナジウム固体触媒成分を用いて、多段階重合法により、極限粘度が20dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.05ないし1重量%未満重合させるポリエチレンの重合方法（特公平5-79683号公報）、1-ブテンや4-メチル-1-ペンテンで予備重合処理された高活性チタン触媒成分を用いて特殊な配列の重合器により多段階重合法により、極限粘度が15dl/g以上の超高分子量ポリエチレンを0.1〜5重量%重合させるポリエチレンの重合方法（特公平7-8890号公報）などが開示されている。

【0006】さらに、担持型チタン含有固体触媒成分および有機アルミニウム化合物触媒成分にエチレンとポリエン化合物が予備重合されてなる予備重合触媒を用いてプロピレンを重合することにより、高溶融張力を有するポリプロピレンを製造する方法（特開平5-222122号公報）および同様の触媒成分を用い予備重合をエチレンの単独で行い極限粘度が20dl/g以上のポリエチレンを含有するエチレン含有予備重合触媒を用いる高溶融張力を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法（特開平4-55410号公報）が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記提案されている種々の組成物やそれらの製造方法においては、ポリオレフィンの溶融張力のある程度の向上は認めらるものの、架

橋助剤による臭気の残留、成形加工性が不十分であるなど改善すべき点も残っている。

【0008】また、高分子量のポリオレフィンの製造工程を、本重合における通常のプロピレン（共）重合行程に組み込む多段階重合法においては、その高分子量のポリオレフィンを微量生成させるための、オレフィン（共）重合量の微量コントロールが難しいこと、また分子量の十分に大きいポリオレフィンを生成するために低い重合温度が必要なこともあり、プロセスの改造を必要とし、さらにポリプロピレン組成物の生産性も低下する。

【0009】ポリエン化合物を予備重合させる方法においては、別途にポリエン化合物を準備する必要がある、またポリエチレンを予備重合させる方法を開示した文献に基づいてプロピレンを重合した場合、最終的に得られるポリプロピレン組成物への予備重合したポリエチレンの分散性が不均一であり、ポリプロピレン組成物の安定性の面でさらに改善が要求される。

【0010】上記したように、従来技術においては、ポリプロピレンは溶融時の強度の向上が不十分であり予備発泡粒子の気泡の大きさが不均一であったり、粒子間の発泡倍率が異なる等の改善すべき課題を有している外、臭気の問題で改善すべき課題を有している。

【0011】本発明は、気泡の大きさが均一かつ緻密な予備発泡粒子とその製造方法及び型内発泡成形体を提供することを目的とするものである。

【0012】本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、少なくとも、特定の固有粘度を有する超高分子量ポリエチレンと特定の固有粘度を有するポリプロピレンを有効成分とするオレフィン（共）重合体組成物を用いることにより、気泡の大きさが微細かつ均一な予備発泡粒子及び型内発泡成形体が得られることを見出し、本発明に至った。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の第一発明は、下記（a）、（b）の成分を含むオレフィン（共）重合体組成物を用いた予備発泡粒子である。

（a）エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が15〜100dl/gの範囲の超高分子量ポリエチレンを0.01〜5.0重量部と、（b）プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の135℃のテトラリンで測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.2〜10dl/gであるポリプロピレンを100重量部。

【0014】前記オレフィン（共）重合体組成物は、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01〜1000モルの周期表（1991年版）第1族、

第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(ALL)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組合せからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させた上記(a)成分の超高分子量ポリエチレンを含む予備活性化触媒の存在下にプロピレンの単独またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンを本(共)重合させて(b)成分のポリプロピレンを製造してなることが好ましい。

【0015】本発明の第二発明は、下記(a)、(b)の成分を含むオレフィン(共)重合体組成物を用いた樹脂粒子と揮発性発泡剤を密閉容器内で水に分散させ、該分散液を加熱した後、密閉容器内の内容物を密閉容器内の圧力よりも低い圧力雰囲気下に放出する予備発泡粒子の製造方法である。

(a) エチレン単独重合体又はエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの範囲の超高分子量ポリエチレンを0.01~5.0重量部と、(b) プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィン共重合体であって、該単独重合体および/または該共重合体の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.2~10dl/gであるポリプロピレンを100重量部。

【0016】前記オレフィン(共)重合体組成物は、遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(ALL)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組合せからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持させた(a)成分の超高分子量ポリエチレンとを含む予備活性化触媒の存在下にプロピレンの単独またはプロピレンとプロピレン以外のオレフィンを本(共)重合させて(b)成分のポリプロピレンを製造してなることが好ましい。

【0017】本発明の第三発明は、前記予備発泡粒子を金型内に充填し、粒子を加熱融着させ型通りの形状に成形した型内発泡成形体である。

【0018】

【発明実施の形態】本明細書中において用いる「ポリプロピレン」、および「プロピレン(共)重合体」の用語は、プロピレン単独重合体およびプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィンランダム共重合体およびプロピレン-オレフィンブロック共重合体を意味し、「ポリエチレン」、および「エチレン(共)重合体」の用語は、エチレン単独重合体およびエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オ

レフィンランダム共重合体を意味する。

【0019】本発明に係るオレフィン(共)重合体組成物の(a)成分を構成するポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gの超高分子量ポリエチレンであって、エチレン単独重合体またはエチレン重合単位を50重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体であり、好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を70重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体、特に好ましくはエチレン単独重合体もしくはエチレン重合単位を90重量%以上含有するエチレン-オレフィン共重合体が適しており、これらの(共)重合体は1種のみならず2種以上混合してもよい。

【0020】(a)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta]$ が15dl/g未満であると、得られるポリプロピレン組成物の溶融時の強度が低下し、得られる予備発泡粒子の成形性の向上効果が不十分となり、発泡セルは不均一となる。また固有粘度 $[\eta]$ の上限については特に限定されないが、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ との差が大きいと、組成物とした際に

(b)成分のポリプロピレン中への(a)成分のポリエチレンの分散が悪くなり、結果として該組成物の溶融時の強度が上昇しなくなり成形性の向上効果が不十分になる。さらに製造上の効率からも上限は100dl/g程度とするのがよい。上述のように(a)成分のポリエチレンの固有粘度 $[\eta]$ は15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲である。また(a)成分のポリエチレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gにまで高分子量化させる必要があるため、高分子量化の効率面からエチレン重合単位の含有比率が50重量%以上であることが好ましい。

【0021】(a)成分のポリエチレンを構成するエチレンと共重合されるエチレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数3~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。

【0022】(a)成分のポリエチレンの密度については、特に制限はないが、具体的には、0.880~0.980g/cm³程度のものが好適である。

【0023】本発明に係るポリオレフィン(共)重合体組成物を構成する(b)成分のポリプロピレンは、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.2~10dl/gの結晶性ポリプロピレンであって、プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位を50重量%以上含有するプロピレン-オレフィンランダム共重合体もしくはプロピレン-オレフィンブロック共重合体

である。該ポリプロピレンは、好ましくはプロピレン単独重合体、プロピレン重合単位含有量が70重量%以上のプロピレン・オレフィンランダム共重合体、プロピレン・オレフィンブロック共重合体である。型内成型時の予備発泡粒子相互の融着性、型内発泡時の温度があまり高くないことを考慮すると、プロピレン重合単位含有量が80~99重量%のプロピレン・オレフィンランダム共重合体が特に好ましい。これらの(共)重合体は1種のみならず2種以上の混合物であってもよい。

【0024】(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ は0.2~10dl/g、好ましくは1.0~5.0dl/g、更に好ましくは1.4~3.5dl/gのものが用いられる。(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ が0.2dl/g未満の場合、または、10dl/gを超える場合、予備発泡粒子の成形性が悪化する。

【0025】(b)成分のポリプロピレンを構成するプロピレンと共重合されるプロピレン以外のオレフィンとしては、特に限定されないが、炭素数2~12のオレフィンが好ましく用いられる。具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらのオレフィンは1種のみならず2種以上であってもよい。

【0026】(b)成分のポリプロピレンの立体規則性については、特に制限はなく結晶性ポリプロピレンであれば、本発明の目的を達成するどのようなポリプロピレンであってもよい。具体的には ^{13}C -NMR(核磁気共鳴スペクトル)で測定したアイソタクチックペンタッド分率(mmm)が0.80~0.99、好ましくは0.85~0.99の結晶性を有するポリプロピレンが使用される。

【0027】アイソタクチックペンタッド分率(mmm)とはエイザンベリ(A.Zambelli)等によって提案(Macromolecules 6,925(1973))された ^{13}C -NMRにより定される、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率であり、スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法はエイザンベリ(A.Zambelli)等によって提案(Macromolecules 8,687(1975))された帰属に従って決定される。具体的には、ポリマー濃度20重量%のo-ジクロロベンゼン/臭化ベンゼン=8/2重量比の混合溶液を用い、67.20MHz、130℃にて測定することによって求められる。測定装置としては、たとえばJEO-EX270NMR測定装置(日本電子(株)製)が用いられる。

【0028】本発明において、オレフィン(共)重合体組成物の230℃における溶融張力MS(単位:cN)と135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ (単位:dl/g)との間に、

$$\log(\text{MS}) > 4.24 \times \log[\eta] - 1.10$$

で表される関係を有することが好ましい。固有粘度 $[\eta]$ が小さいと、粒子中に発泡剤を保持しにくくなり、その結果、粒子中から逃散して十分な発泡ができなかったり、連続気泡の予備発泡粒子となる。上限については特に限定されないが、あまりにも固有粘度 $[\eta]$ が大きいと逆に発泡しにくくなり高発泡倍率の予備発泡粒子が製造しにくくなる。

【0029】ここで、230℃における溶融張力(MS)は、メルトテンションテスター2型(株)東洋精機製作所製)を用いて、装置内にてオレフィン(共)重合体組成物を230℃に加熱し、溶融オレフィン(共)重合体組成物を直径2.095mmのノズルから20m/分の速度で23℃の大気中に押し出してストランドとし、このストランドを3.14m/分の速度で引き取る際の糸状ポリプロピレン組成物の張力を測定した値(単位:cN)である。

【0030】本発明に用いるオレフィン(共)重合体組成物は、(a)成分の超高分子量ポリエチレンがオレフィン(共)重合体組成物中に微粒子として微分散していることが好ましい。超高分子量ポリエチレンは数平均粒子直径が1~5000nmが好ましく、10~500nmの範囲が特に好ましい。

【0031】本発明に用いるオレフィン(共)重合体組成物の製造方法としては、どのような製造方法を採用してもよいが、以下に記述するオレフィンにより予備活性化された触媒の存在下に、プロピレンとプロピレンその他のオレフィンを本(共)重合させる方法が好ましい。

【0032】該方法とは、チタン化合物等を含む遷移金属化合物触媒成分、遷移金属原子1モルに対し0.01~1000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(AL1)および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)の組合せからなるポリオレフィン製造用触媒、並びに、この触媒に担持した遷移金属化合物成分1g当たり0.01~100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリプロピレン(B)および遷移金属触媒成分1g当たり0.01~5000gのテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gであるポリエチレン(A)からなる予備活性化触媒の存在下に、プロピレンの単独またはプロピレンと炭素数2~12のオレフィンを本(共)重合させることを特徴とする方法である。

【0033】本明細書中において「予備活性化」との用語は、プロピレン又はプロピレンと他のオレフィンとの本(共)重合を実施するに先立って、ポリオレフィン重合用触媒を予め活性化することを意味し、ポリオレフィン製造用触媒の存在下にエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとを予備活性化(共)重合して触媒に担

持させることにより行う。

【0034】本発明のオレフィン（共）重合用予備活性化触媒は、従来からポリオレフィンの製造用に使用される遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物および所望により使用される電子供与体からなるポリオレフィン製造用触媒に、少量の特定の固有粘度を有する本（共）重合目的のポリオレフィンおよび特定の高い固有粘度を有する少量のポリオレフィンを担持させることにより予備活性化した触媒である。

【0035】本発明のオレフィン（共）重合用予備活性化触媒において、遷移金属化合物触媒成分として、ポリオレフィン製造用として提案されている遷移金属化合物触媒成分を主成分とする公知の触媒成分のいずれをも使用することができ、なかでも工業生産上、チタン含有固体触媒成分が好適に使用される。

【0036】チタン含有固体触媒成分としては、三塩化チタン組成物を主成分とするチタン含有固体触媒成分（特公昭56-3356号公報、特公昭59-28573号公報、特公昭63-66323号公報等）、マグネシウム化合物に四塩化チタンを担持した、チタン、マグネシウム、ハロゲン、および電子供与体を必須成分とするチタン含有担持型触媒成分（特開昭62-104810号公報、特開昭62-104811号公報、特開昭62-104812号公報、特開昭57-63310号公報、特開昭57-63311号公報、特開昭58-83006号公報、特開昭58-138712号公報等）などが提案されており、これらのいずれをも使用することができる。

【0037】上記以外の遷移金属化合物触媒成分として、通常メタロセンと称される π 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物も用いることができる。この時の遷移金属は、Zr, Ti, Hf, V, Nb, TaおよびCrから選択することが好ましい。

【0038】 π 電子共役配位子の具体例としては、 η -シクロペンタジエニル構造、 η -ベンゼン構造、 η -シクロブタトリエニル構造、又は、 η -シクロオクタテトラエン構造を有する配位子が挙げられ、特に好ましいのは、 η -シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。

【0039】 η -シクロペンタジエニル構造を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基等が挙げられる。これらの基は、アルキル基、アリール基およびアラルキル基のような炭化水素基、トリアルキルシリル基のようなケイ素置換炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、鎖状および環状アルキレン基などで置換されても良い。

【0040】遷移金属化合物が π 電子共役配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個の π 電子共役配位子同士は、アルキレン基、置換アルキレン基、シクロアルキ

レン基、置換シクロアルキレン基、置換アルキリデン基、フェニル基、シリレン基、置換ジメチルシリレン基、ゲルミル基などを介して架橋していても良い。このときの遷移金属触媒成分は、上記のような π 電子配位子を少なくとも1個有する他に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基のような炭化水素基、ケイ素置換炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、置換スルホナト基、アミドシリレン基、アミドアルキレン基などを有しても良い。なお、アミドシリレン基やアミドアルキレン基のような2価の基は π 電子共役配位子と結合しても良い。

【0041】上記のような通常メタロセンと称される π 電子共役配位子を少なくとも1個有する遷移金属化合物触媒成分は、これに微粒子状担体に担持させて用いることも可能である。このような微粒子状担体としては、無機又は有機化合物であっても、粒子径が5~300 μ m、好ましくは10~200 μ mの顆粒状ないしは球状の微粒子固体が使用される。このうち、担体使用する無機化合物としては、SiO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂、ZnO等またはこれらの混合物が挙げられる。これらの中では、SiO₂またはAl₂O₃を主成分とする物が好ましい。また、担体使用する有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数2~12の α -オレフィンの重合体または共重合体、さらにはスチレンまたはスチレン誘導体の重合体または共重合体が挙げられる。

【0042】有機金属化合物（AL1）として、周期表（1991年版）第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機基を有する化合物、たとえば、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機アルミニウム化合物などを、前記遷移金属化合物触媒成分と組み合わせて使用することができる。

【0043】特に、一般式が AlR^1R^2X （式中、 R^1 および R^2 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基およびアルコキシ基の同種または異種を、Xはハロゲン原子を表わし、pおよびqは、 $0 < p + q \leq 3$ の整数を表わす）で表わされる有機アルミニウム化合物を好適に使用することができる。

【0044】有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-i-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-i-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-i-ブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウ

ムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどの他ジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウム等を挙げることができ、好ましくは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドを使用する。これらの有機アルミニウム化合物は、1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

〔0045〕また、有機金属化合物（AL1）として、アルミノキサン化合物も使用することができる。アルミノキサンとは、下記一般式（化1）、または下記一般式（化2）で表される有機アルミニウム化合物である。

〔0046〕

〔化1〕



〔0047〕

〔化2〕



〔0048〕ここで、R'は炭素数1～6、好ましくは、1～4の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基、アリル基、2-メチルアリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、2-メチル-1-プロベニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、およびアリール基などである化合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいのは、アルキル基であり、各R'は同一でも異なっていても良い。qは4～30の整数であるが、好ましくは6～30、特に好ましくは8～30である。

〔0049〕また、有機金属化合物（AL1）としての別の化合物として、ホウ素系有機金属化合物が挙げられる。このホウ素系有機金属化合物は、遷移金属化合物とホウ素原子を含むイオン性化合物と反応させることにより得られる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン（共）重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属化合物触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通

常メタロセンと称される少なくとも1個のπ電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

〔0050〕ホウ素原子を含むイオン性化合物としては、具体的には、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリジメチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアンモニウム等が挙げられる。

〔0051〕ホウ素系有機金属化合物は、また、遷移金属化合物とホウ素原子含有ルイス酸とを接触させることによっても得られる。このとき用いられる遷移金属化合物としては、オレフィン（共）重合用予備活性化触媒を製造する際に使用する遷移金属触媒成分と同様のものが使用可能であるが、好ましく用いられるのは、前述した通常メタロセンと称される少なくとも1個のπ電子共役配位子を有する遷移金属化合物触媒成分である。

〔0052〕ホウ素原子含有ルイス酸としては、下記の一般式（化3）で表される化合物が使用可能である。

〔0053〕

〔化3〕



〔0054〕（式中、R¹、R²、R³は、それぞれ独立してフッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有しても良いフェニル基、または、フッ素原子を示す。）

〔0055〕上記一般式（化3）で表される化合物として具体的には、トリ（n-ブチル）ホウ素、トリフェニルホウ素、トリス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ホウ素、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ホウ素、トリス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等が挙げられ、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素が特に好ましい。

〔0056〕電子供与体（E1）は、ポリオレフィンの生成速度および／または立体規則性を制御することを目的として必要に応じて使用される。電子供与体（E1）として、たとえば、エーテル類、アルコール類、エステル類、アルデヒド類、脂肪酸類、ケトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、尿素およびチオ尿素類、イソシアネート類、アゾ化合物、ホスフィン類、ホスファイト類、ホスフィナイト類、硫化水素およびチオエーテル

類、ネオアルコール類、シラノール類などの分子中に酸素、窒素、硫黄、燐のいずれかの原子を有する有機化合物および分子中にS i-O-C結合を有する有機ケイ素化合物などが挙げられる。

【0057】エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-i-アミルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジ-i-ヘキシルエーテル、ジ-n-オクチルエーテル、ジ-i-オクチルエーテル、ジ-n-ドデシルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等が、アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペントノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等が、またフェノール類として、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ナフトール等が挙げられる。

【0058】エステル類としては、メタクリル酸メチル、ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸-n-プロピル、酢酸-i-プロピル、ギ酸ブチル、酢酸アミル、酢酸-n-ブチル、酢酸オクチル、酢酸フェニル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸-2-エチルヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸プロピル、アニス酸フェニル、ケイ皮酸エチル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチル、ナフトエ酸プロピル、ナフトエ酸ブチル、ナフトエ酸-2-エチルヘキシル、フェニル酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル類、コハク酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル類、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸モノ-n-ブチル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-i-ブチル、フタル酸ジ-n-ヘブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、i-フタル酸ジエチル、i-フタル酸ジプロピル、i-フタル酸ジブチル、i-フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジプロピル、テレフタル酸ジブチル、ナフトレンジカルボン酸ジ-i-ブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル類が挙げられる。

【0059】アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等が、カルボン酸類として、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、修酸、コハク酸、アクリル酸、マレイン酸、吉草酸、安息香酸などのモノカルボン酸類および無水安息香酸、無

水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸などの酸無水物が、ケトン類として、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、ベンゾフェノン等が例示される。

【0060】窒素含有化合物としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、メチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、β(N,N-ジメチルアミノ)エタノール、ビリジン、キノリン、α-ピコリン、2,4,6-トリメチルビリジン、2,2,5,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、アニリン、ジメチルアニリン等のアミン類、ホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-β-ジメチルアミノメチルリン酸トリアミド、オクタメチルピロホスホルアミド等のアミド類、N,N,N',N'-テトラメチル尿素等の尿素類、フェニルイソシアネート、トルイルイソシアネート等のイソシアネート類、アゾベンゼン等のアゾ化合物類が例示される。

【0061】燐含有化合物としては、エチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ-n-オクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類、ジメチルホスファイト、ジ-n-オクチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリ-n-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等のホスファイト類が例示される。

【0062】硫黄含有化合物としては、ジエチルチオエーテル、ジフェニルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル等のチオエーテル類、エチルチオアルコール、n-プロピルチオアルコール、チオフェノール等のチオアルコール類が挙げられ、さらに、有機ケイ素化合物として、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール等のシラノール類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、シクロペンチルメチルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノルボルニルメチルジメトキシシラン等の分子中にS i-O-C

結合を有する有機ケイ素化合物等が挙げられる。これらの電子供与体は、1種の単独あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

【0063】予備活性化触媒は、遷移金属化合物触媒成分、および遷移金属原子1モルに対し0.01~1.000モルの周期表(1991年版)第1族、第2族、第12族および第13族に属する金属よりなる群から選択された金属の有機金属化合物(ALL)、および遷移金属原子1モルに対し0~500モルの電子供与体(E1)、の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒、ならびに、この触媒に担持した遷移金属化合物成分1g当たり0.01~100gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さい本(共)重合目的のポリプロピレン(B)、および遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5.000gの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/gであるポリエチレン(A)、からなる。

【0064】予備活性化触媒において、ポリエチレン(A)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15~100dl/g、好ましくは17~50dl/gの範囲のエチレン単独重合体またはエチレン重合単位が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以下であるエチレンと炭素数3~12のオレフィンとの共重合体である。

【0065】ポリエチレン(A)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~5.000g、好ましくは0.05~2.000g、さらに好ましくは0.1~1.000gである。遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量が0.01g未満では、本(共)重合の後に得られるポリプロピレン組成物(以下ポリプロピレン組成物[I])というの溶融張力の向上効果が不十分であり、成形性への向上効果が不十分である。また5.000gを越える場合にはそれらの効果の向上が顕著でなくなるばかりでなく、得られるポリプロピレン組成物[I]の均質性が悪化する場合があるので好ましくない。

【0066】一方、ポリプロピレン(B)は、135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が15dl/gより小さいポリプロピレンであり、ポリプロピレン組成物[I]の(b)成分のポリプロピレンの一部として組み入れられる。

【0067】一方、ポリプロピレン(B)の遷移金属化合物触媒成分1g当たりの担持量は0.01~100g、換言すれば前述のポリプロピレン組成物[I]基準で0.001~1重量%の範囲が好適である。

【0068】予備活性化触媒は、遷移金属化合物触媒成分、有機金属化合物(ALL)および所望により使用される電子供与体(E1)の組み合わせからなるポリオレフィン製造用触媒の存在下に、本(共)重合目的のプロ

ピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンを予備(共)重合させてポリプロピレン(B)を生成させ、次いでエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンを予備活性化(共)重合させてポリエチレン(A)を生成させて、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレン(B)およびポリエチレン(A)を担持させる予備活性化処理により製造する。

【0069】この予備活性化処理において、遷移金属化合物触媒成分、触媒成分中の遷移金属1モルに対し0.01~1.000モル、好ましくは0.05~500モルの有機金属化合物(ALL)、および触媒成分中の遷移金属1モルに対し0~500モル、好ましくは0~100モルの電子供与体(E1)を組み合わせるポリオレフィン製造用触媒として使用する。

【0070】このポリオレフィン製造用触媒を、エチレンまたはエチレンとその他のオレフィンの(共)重合容積1リットル当たり、触媒成分中の遷移金属原子に換算して0.001~5.000ミリモル、好ましくは0.01~1.000ミリモル存在させ、溶媒の不存在下または遷移金属化合物触媒成分1gに対し100リットルまでの溶媒中において、本(共)重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物0.01~500gを供給して予備(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01~100gのポリプロピレン(B)を生成させ、次いでエチレンまたはエチレンとエチレンとその他のオレフィンとの混合物0.01g~10.000gを供給して予備活性化(共)重合させて遷移金属化合物触媒成分1gに対し0.01~5.000gのポリエチレン(A)を生成させることにより、遷移金属化合物触媒成分にポリプロピレン(B)およびポリエチレン(A)が被覆担持される。本明細書中において、「重合容積」の用語は、液層重合の場合には重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合には重合器内の気相部分の容積を意味する。

【0071】遷移金属化合物触媒成分の使用量は、プロピレンの効率的、かつ制御された(共)重合反応速度を維持する上で、前記範囲であることが好ましい。また、有機金属化合物(ALL)の使用量が、少なすぎると(共)重合反応速度が遅くなりすぎ、また大きくしても(共)重合反応速度のそれに見合う上昇が期待できないばかりか、ポリプロピレン組成物[I]中に有機金属化合物(ALL)の残さが多くなるので好ましくない。さらに、電子供与体(E1)の使用量が大きすぎると、(共)重合反応速度が低下する。溶媒使用量が大きすぎると、大きな反応容器を必要とするばかりでなく、効率的な(共)重合反応速度の制御及び維持が困難となる。

【0072】予備活性化処理は、たとえば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環

10

20

30

40

50

族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒、オレフィン自身を溶媒とした液相中で行うことができ、また溶媒を用いずに気相中で行うことも可能である。

【0073】予備活性化処理は、水素の存在下においても実施してもよいが、固有粘度 $[\eta]$ が15~100 dl/gの高分子量のポリエチレン(A)を生成させるためには、水素は用いないほうが好適である。

【0074】予備活性化処理においては、本(共)重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の予備(共)重合条件は、ポリプロピレン(B)が遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01g~100g生成する条件であればよく、通常、-40℃~100℃の温度下、0.1MPa~5MPaの圧力下で、1分~24時間実施する。またエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物の予備活性化

(共)重合条件は、ポリエチレン(A)が遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~5,000g、好ましくは0.05~2,000g、さらに好ましくは0.1~1,000gの量で生成するような条件であれば特に制限はなく、通常、-40℃~40℃、好ましくは-40℃~30℃、さらに好ましくは-40℃~20℃程度の比較的低温度下、0.1MPa~5MPa、好ましくは0.2MPa~5MPa、特に好ましくは0.3MPa~5MPaの圧力下で、1分~24時間、好ましくは5分~18時間、特に好ましくは10分~12時間である。

【0075】また、前記予備活性化処理後に、予備活性化処理による本(共)重合活性の低下を抑制することを目的として、本(共)重合目的のプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物による付加重合を、遷移金属化合物触媒成分1g当たり0.01~100gのポリプロピレン(B)の反応量で行ってもよい。この場合、有機金属化合物(AL1)、電子供与体(E1)、溶媒、およびプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の使用量はエチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様な範囲で行うことができるが、遷移金属原子1モル当たり0.005~10モル、好ましくは0.01~5モルの電子供与体の存在下に行うのが好ましい。また、反応条件については-40~100℃の温度下、0.1~5MPaの圧力下で、1分から24時間実施する。

【0076】付加重合に使用される有機金属化合物(AL1)、電子供与体(E1)、溶媒の種類については、エチレンまたはエチレンとその他のオレフィンとの混合物による予備活性化重合と同様なものを使用でき、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物については本(共)重合目的と同様の組成のものを使

用する。

【0077】予備活性化触媒は、そのまま、または追加の有機金属化合物(AL2)及び電子供与体(E2)をさらに含有させたオレフィン本(共)重合触媒として、[1]のポリプロピレン組成物を得るための炭素数2~12のオレフィンの本(共)重合に用いることができる。

【0078】前記オレフィン本(共)重合用触媒は、前記予備活性化触媒、予備活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し有機金属化合物(AL2)を活性化触媒中の有機金属化合物(AL1)との合計(AL1+AL2)で0.05~3,000モル、好ましくは0.1~1,000モルおよび活性化触媒中の遷移金属原子1モルに対し電子供与体(E2)を予備活性化触媒中の電子供与体(E1)との合計(E1+E2)で0~5,000モル、好ましくは0~3,000モルからなる。

【0079】有機金属化合物の含有量(AL1+AL2)が小さすぎると、プロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンの本(共)重合における(共)重合反応速度が遅すぎ、一方過剰に大きくしても(共)重合反応速度の期待されるほどの上昇は認められず非効率であるばかりではなく、最終的に得られるポリプロピレン組成物中に残留する有機金属化合物残さが多くなるので好ましくない。さらに電子供与体の含有量(E1+E2)が過大になると(共)重合反応速度が著しく低下する。

【0080】オレフィン本(共)重合用触媒に必要なに応じて追加使用される有機金属化合物(AL2)および電子供与体(E2)の種類については既述の有機金属化合物(AL1)および電子供与体(E1)と同様なものを使用することができる。また、1種の単独使用でもよく2種以上を混合使用してもよい。また予備活性化処理の際に使用したものと同種でも異なってもよい。

【0081】オレフィン本(共)重合用触媒は、前記予備活性化触媒中に存在する溶媒、未反応のオレフィン、有機金属化合物(AL1)、および電子供与体(E1)等を濾別またはデカンテーションして除去して得られた粉粒体またはこの粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、追加の有機金属化合物(AL2)および所望により電子供与体(E2)とを組み合わせてもよく、また、存在する溶媒および未反応のオレフィンを減圧蒸留または不活性ガス流等により蒸発させて除去して得た粉粒体または粉粒体に溶媒を添加した懸濁液と、所望により有機金属化合物(AL2)及び電子供与体(E2)とを組み合わせてもよい。

【0082】前述のポリプロピレン組成物[1]の製造方法において、予備活性化触媒またはオレフィン本(共)重合用触媒の使用量は、重合容積1リットルあたり、予備活性化触媒中の遷移金属原子に換算して、0.001~1,000ミリモル、好ましくは0.005~

10

20

30

40

50

500ミリモル使用する。遷移金属化合物触媒成分の使用量を上記範囲とすることにより、プロピレンまたはプロピレンと組成オレフィンとの混合物の効率的かつ制御された(共)重合反応速度を維持することができる。

【0083】ポリプロピレン組成物【1】におけるプロピレンまたはプロピレンとその他のオレフィンとの混合物の本(共)重合は、その重合プロセスとして公知のオレフィン(共)重合プロセスが使用可能であり、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、ドデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、他にガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中で、オレフィンの(共)重合を実施するスラリー重合法、オレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの(共)重合を気相中で実施する気相重合法、さらに(共)重合して生成するポリオレフィンが液状である液相重合、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

【0084】上記のいずれの重合プロセスを使用する場合も、重合条件として、重合温度は20~120℃、好ましくは30~100℃、特に好ましくは40~100℃の範囲、重合圧力は0.1~5MPa、好ましくは0.3~5MPaの範囲において、連続的、半連続的、若しくはバッチ的に重合時間は5分間~24時間程度の範囲が採用される。上記の重合条件を採用することにより、(b)成分のポリプロピレンを高効率かつ制御された反応速度で生成させることができる。

【0085】ポリプロピレン組成物【1】の製造方法のより好ましい態様においては、本(共)重合において生成する(b)成分のポリプロピレン組成物の固有粘度 $[\eta]$ が0.2~10dl/g、好ましくは0.7~5dl/gの範囲となり、かつ得られるポリプロピレン組成物【1】中に、使用した予備活性化触媒に由来するポリエチレン(A)が0.01~5重量%の範囲となるように重合条件を選定する。

【0086】本(共)重合の終了後、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残さ除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経てポリプロピレン組成物【1】が得られる。

【0087】本発明においては前記オレフィン(共)重合体組成物を単独で用いるのみならず、前記オレフィン(共)重合体に他の樹脂を混合して用いることもできる。混合して用いる樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル

系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン(共)重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

【0088】更に、本発明のオレフィン(共)重合体組成物に対しては、上述した成分に加えて安定剤として酸化防止剤、中和剤、耐候剤、紫外線吸収剤、その他添加剤として帯電防止剤、滑剤、難燃剤、着色剤、及びタルク、炭酸カルシウム等の無機充填剤等を本発明の目的を損なわない範囲で混合することができる。

【0089】上記の各成分の混合には、例えばヘンシェルミキサー(商品名)、スーパーミキサー(商品名)などの高速攪拌機付き混合機、リボンブレンダー、タンブラーなど通常の混合装置を使用すればよい。

【0090】本発明の予備発泡粒子の製造に使用する樹脂粒子は、通常、前記オレフィン(共)重合体組成物と必要に応じて混合する他の樹脂、安定剤等の添加剤とを溶融押出し、カットしてペレットにしたものであり、延伸のかかった状態でストランド状に押出し、カットしたものや、延伸のかからない状態でカットした(例えば水中ホットカット)ものである。樹脂粒子の粒径は0.2~10mmのものが好ましく、より好ましくは0.5~5mmである。

【0091】本発明で使用する揮発性発泡剤としては樹脂粒子を膨潤させ、或いは樹脂粒子に浸透することのできるもので、通常、大気圧下の沸点が-60~120℃の範囲にあるものが使用される。例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素類、及びトリクロロモノフルオルメタン、ジクロロモノフルオルメタン、ジクロロジフルオルメタン、ジクロルテトラフルオルエタン、トリクロルトリフルオルエタン、メチルクロライド等のハロゲン化炭化水素類などであり、これら発泡剤のうち1種または2種以上の混合物として使用される。

【0092】本発明で使用する水は特に制限はないが、高温、高圧下で金属製のオートクレーブ等を使用する場合、腐食等を防止するためイオン交換水が好ましい。

【0093】本発明において、樹脂粒子と揮発性発泡剤を水に攪拌分散させて発泡剤を含浸させる場合には少量の分散剤を使用し、加熱時の樹脂粒子同士の融着を防止することが望ましい。分散剤としては、例えばポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、N-ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、リン酸カルシウム、ピロリン酸ナトリウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸カルシウム、微粒状酸化アルミニウム、及び微量の界面活性剤、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム等が使用できる。分散剤と界面活性剤は

単独にまたは適量比で混合して使用される。

【0094】本発明において、樹脂粒子、揮発性発泡剤及び水の分散液を加熱する温度は、該揮発性発泡剤を含有した状態での該樹脂粒子の軟化温度以上で、好ましくは該加熱温度の上限は軟化温度+50℃、特に好ましくは軟化温度+30℃程度である。通常、該軟化温度は揮発性発泡剤を含有しない状態での樹脂粒子の軟化温度とは異なり、樹脂の種類、発泡剤の種類と量、耐圧容器への水と樹脂粒子の仕込比と仕込量等により決められるものである。また、他の目安としては樹脂粒子の融解終了温度より5～25℃低い温度であることが好ましい。ポリプロピレン粒子の場合の加熱温度は、通常100～180℃の範囲である。加熱温度が低すぎると発泡が困難であり、高すぎると樹脂の粘度が低くなりすぎるため耐圧容器内で粒子同士が融着しやすくなる。

【0095】本発明において、加熱時及び低圧域への放出時（圧力解放予備発泡時）の容器内圧力は、該揮発性発泡剤の蒸気圧以上、該蒸気圧+3MPa以下の圧力に保持することが好ましい。ここで言う発泡剤の蒸気圧とは、樹脂粒子と発泡剤を水に分散させた状態で加熱した時の系の圧力であり、この蒸気圧以上の圧力にする時には窒素等の不活性ガス等で系を加圧する。容器内の樹脂粒子と発泡剤と水の混合物が放出されるに従い容器内の上部空間容積が増加して圧力が低下するので、外部より発泡剤または窒素等の不活性ガスなどを導入して系内の圧力を一定に保持することが、均一な発泡倍率の予備発泡粒子を得るためには好ましい。容器内の圧力が発泡剤の蒸気圧より3MPaを越え、発泡した粒子が過発泡の状態となり、気泡の破壊や連泡化が起こりやすい。

【0096】本発明において、低圧域は容器内の圧力よりも低圧であればよいが、通常大気圧力または減圧下で行われる。

【0097】本発明において、予備発泡粒子の発泡倍率は1.1～70倍程度が好ましく、さらに好ましくは5～60倍程度である。発泡倍率が低すぎると得られる発泡体の緩衝特性、軽量性が不十分となり、高すぎる場合は機械的強度が低下する。気泡径は50～2000μm程度が好ましく、さらに好ましくは100～1000μm程度である。気泡径が小さすぎると機械強度が低下し、大きすぎると緩衝特性が不十分となる。

【0098】更に、予備発泡粒子の示差走査熱量測定で得られるDSC曲線に、特開昭62-128709号公報、あるいは特開平9-124829号公報に記載の2つのピークを有することが、型内成形性が良好となり、特に好ましい。

【0099】本発明の型内発泡成形体は、前記の予備発泡粒子を通常の養生後、金型内に充填して該予備発泡粒子を相互に加熱融着させることにより得ることができる。必要に応じて、予備発泡粒子は金型への充填前に予め粒子内に無機ガス等を圧入し2次発泡力を高める方法

（内圧付与法、特開昭49-128065号公報参照）や、型内に充填する際に粒子を圧縮する方法（圧縮充填法、特公昭53-33996号公報参照）を用いることができる。

【0100】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。実施例および比較例において使用する用語の定義および測定方法は以下の通りである。

－オレフィン（共）重合体組成物－

10 固有粘度 $[\eta]$ ：135℃のテトラリン中で測定した極限粘度を、オストヴァルト粘度計（三井東圧化学（株）製）により測定した値（単位：dl/g）。

オレフィン共重合体中のコモノマー重合単位含有量：¹³C-NMR法によって測定（日本電子（株）製FT-NMRスペクトロメーターにより測定）された各ピークの面積から算出した（単位：重量％）。

－予備発泡粒子－

発泡倍率：オレフィン（共）重合体組成物の密度を0.90g/cm³

20 として、つぎの式：

発泡倍率（単位：倍）＝0.90/予備発泡粒子の密度（単位：g/cm³）

により求める。予備発泡粒子の密度は重量と水没法により求めた体積とから算出する。

平均気泡径：予備発泡粒子10個の断面をカメラ付き顕微鏡にて写真を撮影して、気泡径を測定し、測定した全ての気泡径の平均値を算出した（単位：mm）。

気泡径分布：上記の方法にて気泡径を測定し、次の式： $A = [\text{最大径} - \text{最小径}] / \text{平均気泡径}$

30 によりAを求め評価した。○：Aが1.0未満、×：Aが1.0以上

－型内発泡成形体－

密度：成形体を20分割した個々の密度を重量と水没法により求めた体積とから算出し、平均値を求め、密度とした（単位：g/cm³）。

密度分布：上記の方法により密度を求め、次の式：

$B = [\text{最大値} - \text{最小値}] / \text{密度（平均値）}$

によりBを求め評価した。○：Bが0.10未満、×：Bが0.10以上

40 性状：成型品の表面外観および粒子相互の融着性を目視にて評価した。

○：表面が平滑であり、各粒子間がよく融着している

×：表面のひけや変形が見られ、各粒子間の融着性が悪い

【0101】（実施例1）

（1）遷移金属化合物触媒成分の調製

攪拌機付きステンレス製反応器中において、デカン3

7.5リットル、無水塩化マグネシウム7.14kg、

および2-エチル-1-ヘキサノール35.1リットル

50 を混合し、攪拌しながら140℃に4時間加熱反応を行

って均一な溶液とした。この均一溶液中に無水フタル酸 1.67kgを添加し、さらに130℃にて1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸をこの均一溶液に溶解した。

【0102】得られた均一溶液を室温(23℃)に冷却した後、この均一溶液を-20℃に保持した四塩化チタン200リットル中に3時間かけて全量滴下した。滴下後、4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでフタル酸ジ-*i*-ブチル5.03リットルを添加し、2時間110℃にて攪拌保持して反応を行った。2時間の反応終了後、熱濾過して固体部を採取し、固体部を275リットルの四塩化チタンにより再懸濁させた後、再び110℃で2時間、反応を続した。

【0103】反応終了後、再び熱濾過により固体部を採取し、*n*-ヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタンが検出されなくなるまで充分洗浄した。続いて、濾過により溶媒を分離し、固体部を減圧乾燥してチタン2.4重量%を含有するチタン含有担持型触媒成分(遷移金属化合物触媒成分)を得た。

【0104】(2) 予備活性化触媒の調製

内容積30リットルの傾斜羽根付きステンレス製反応器を窒素ガスで置換後、*n*-ヘキサン18リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL1))60ミリモルおよび前項で調整したチタン含有担持型触媒成分150g(チタン原子換算で75.16ミリモル)を添加した後、プロピレン500gを供給し、-2℃で40分間、予備重合を行った。

【0105】別途、同一の条件で行った予備重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、3.0gのポリプロピレン(B)が生成し、このポリプロピレン(B)の135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_a]$ が2.80dl/gであった。

【0106】反応時間終了後、未反応のプロピレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換した後、反応器内の温度を-1℃に保持しながら、反応器内の圧力を0.59MPaに維持するようにエチレンを反応器に連続的に4時間供給し、予備活性化重合を行った。別途、同一の条件で行った予備活性化重合後に生成したポリマーを分析した結果、チタン含有担持型触媒成分1g当たり、ポリマーが50.6g存在し、かつポリマーの135℃のテトラリン中で測定した固有粘度 $[\eta_r]$ が30.5dl/gであった。

【0107】エチレンによる予備活性化重合で生成したチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリエチレン(A)量(W_A)は、予備活性化処理後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリマー生成量(W_r)と予備重合後のチタン含有担持型触媒成分1g当たりのポリプロピレン(B)生成量(W_B)との差として次式で求められる。

$$W_A = W_r - W_B$$

【0108】また、エチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)の固有粘度 $[\eta_A]$ は、予備重合で生成したポリプロピレン(B)の固有粘度 $[\eta_B]$ および予備活性化処理で生成したポリマーの固有粘度 $[\eta_r]$ から次式により求められる。

$$[\eta_A] = ([\eta_r] \times W_r - [\eta_B] \times W_B) / (W_r - W_B)$$

上記式に従ってエチレンによる予備活性化重合で生成したポリエチレン(A)量は、チタン含有担持型触媒成分1g当たり47.6g、固有粘度 $[\eta_A]$ は32.2dl/gであった。

【0109】反応時間終了後、未反応のエチレンを反応器外に放出し、反応器の気相部を1回、窒素置換し、本(共)重合用の予備活性化触媒スラリーとした。

【0110】(3) オレフィン(共)重合体組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

内容積500リットルの攪拌機付きステンレス製重合器を窒素置換した後、20℃において*n*-ヘキサン240リットル、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))780ミリモル、ジイソプロピルジメトキシシラン(電子供与体(E2))130ミリモル、および前記で得た予備活性化触媒スラリーをチタン含有担持型触媒成分として4.5gを重合器内に投入した。引き続いて、プロピレン濃度に対する水素濃度比およびエチレン濃度比を0.06および0.03になるように供給し、60℃に昇温した後、重合器内の気相部圧力が0.79MPaを保持しながらプロピレン、水素およびエチレンを連続的に3時間重合器内に供給しプロピレン・ α -オレフィンの共重合を実施した。重合時間経過後、メタノール1リットルを重合器内に導入し、触媒失活反応を60℃にて15分間実施し、引き続き未反応ガスを排出後、溶媒分離、重合体の乾燥を行い、固有粘度

$[\eta_1]$ が1.86dl/g、エチレン重合単位含有量3.4重量%のポリマー45.4kgを得た。得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率0.47重量%のオレフィン(共)重合体組成物[1]であり、(b)成分のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の固有粘度 $[\eta_B]$ は1.72dl/g、エチレン重合単位含有量は2.9重量%であった。

【0111】(4) 予備発泡粒子の製造

このオレフィン(共)重合体組成物[1]を100重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.2重量部、1,1,3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン0.1重量部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト0.01重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合し、次いでシリンダー設定温度230℃、スクリー径40mmの造粒機を用いて樹脂粒

子〔II〕とした。

【0112】この樹脂粒子〔II〕を100重量部と、水300重量部、第3リン酸カルシウム1.0重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05重量部及び発泡剤としてn-ブタン30重量部を耐圧密閉容器内に入れ、攪拌して分散液となし、攪拌しながら133℃に昇温した。その後、窒素を導入しながら125℃まで冷却しながら窒素を導入し内圧を3.0MPaとし、窒素を導入し続けながら（内圧3.0MPaを保持）耐圧密閉容器の下端のバルブを開き、分散液を大気圧下の受槽に放出し予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡体の性状を表1に示す。

【0113】（5）型内発泡成形体の製造

この予備発泡粒子0.3MPaの空気雰囲気下に2日間保持した後、成型用金型に充填し、145℃の水蒸気で40秒間加熱して型内発泡成形体を得た。得られた型内発泡成形体の性状を表1に示す。

【0114】（実施例2）

（1）遷移金属化合物触媒成分の調整

実施例1と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

（2）予備活性化触媒の調整

実施例1と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

（3）オレフィン（共）重合体組成物の製造（プロピレン本（共）重合）

実施例1において、コモノマーとしてエチレンを1-ブテンに変え、プロピレン濃度に対する水素濃度比およびブテン-1濃度比を0.05および0.05、重合時間を3.5時間に変えたことを除いては実施例1と同一の条件で行い、固有粘度 $[\eta]$ が1.84dl/g、1-ブテン重合単位含有量が5.8重量%のポリマー41.9kgを得た。得られたポリマーは（a）成分に該当する予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率0.51重量%のオレフィン（共）重合体組成物〔I〕であり、（b）成分のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の固有粘度 $[\eta]$ は1.69dl/g、1-ブテン重合単位含有量は5.8重量%であった。

【0115】（4）予備発泡粒子の製造

実施例1と同一条件で、樹脂粒子〔II〕を得た。

【0116】この樹脂粒子〔II〕を100重量部と、水300重量部、第3リン酸カルシウム1.0重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05重量部及び発泡剤としてn-ブタン25重量部を耐圧密閉容器内に入れ、攪拌して分散液となし、攪拌しながら135℃に昇温した。その後、窒素を導入しながら130℃まで冷却しながら窒素を導入し内圧を3.0MPaとし、窒素を導入し続けながら（内圧3.0MPaを保持）耐圧密閉容器の下端のバルブを開き、分散液を大気圧下の受

槽に放出し予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡体の性状を表1に示す。

【0117】（5）型内発泡成形体の製造

この予備発泡粒子0.3MPaの空気雰囲気下に2日間保持した後、成型用金型に充填し、145℃の水蒸気40秒間加熱して型内発泡成形体を得た。

【0118】（実施例3）

（1）遷移金属化合物触媒成分の調整

実施例1と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

（2）予備活性化触媒の調整

実施例1と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

（3）オレフィン（共）重合体組成物の製造（プロピレン本（共）重合）

実施例1において、コモノマーとしてエチレンと1-ブテンを用い、プロピレン濃度に対する水素濃度比、エチレン濃度比およびブテン-1濃度比を各々0.075、0.025および0.038に変えたことを除いては実施例1と同一の条件で行い、固有粘度 $[\eta]$ が1.82dl/g、エチレン重合単位含有量が2.9重量%、1-ブテン重合単位含有量が3.9重量%のポリマー42.5kgを得た。得られたポリマーは（a）成分に該当する予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率0.50重量%のオレフィン（共）重合体組成物

〔I〕であり、（b）成分のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の固有粘度 $[\eta]$ は1.67dl/g、エチレン重合単位含有量は2.4重量%、1-ブテン重合単位含有量は3.9重量%であった。

【0119】（4）予備発泡粒子の製造

実施例1と同一条件で、樹脂粒子〔II〕を得た。

【0120】この樹脂粒子〔II〕を100重量部と、水300重量部、第3リン酸カルシウム1.0重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05重量部及び発泡剤としてn-ブタン20重量部を耐圧密閉容器内に入れ、攪拌して分散液となし、攪拌しながら127℃に昇温した。その後、窒素を導入しながら123℃まで冷却しながら窒素を導入し内圧を2.7MPaとし、窒素を導入し続けながら（内圧2.7MPaを保持）耐圧密閉容器の下端のバルブを開き、分散液を大気圧下の受槽に放出し予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子の性状を表1に示す。

【0121】（5）型内発泡成形体の製造

この予備発泡粒子0.3MPaの空気雰囲気下に2日間保持した後、成型用金型に充填し、140℃の水蒸気30秒間加熱して型内発泡成形体を得た。得られた型内発泡成形体の性状を表1に示す。

【0122】

〔表1〕

比較例1と同一の条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

【0137】(3) オレフィン(共)重合体組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

実施例3と同一条件で、固有粘度 $[\eta]$ が1.67dl/g、エチレン重合単位含有量が2.4重量%、1-ブテン重合単位含有量3.9重量%のポリマーを得た。得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率0.00074重量%のオレフィン(共)重合体組成物【1】であり、

(b)成分のプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の固有粘度 $[\eta_B]$ は1.67dl/g、エチレン*

*重合単位含有量は2.4重量%、1-ブテン重合単位含有量は3.9重量%であった。

【0138】(4) 予備発泡粒子の製造

実施例3と同一条件で、樹脂粒子【II】を得た。

【0139】実施例3と同一の条件で、予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子の性状を表2に示す。

【0140】(5) 型内発泡成形体の製造

実施例3と同一の条件で、型内発泡成形体を得た。得られた型内発泡成形体の性状を表2に示す。

【0141】

【表2】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
予備活性化触媒成分の調製				
遷移金属化合物触媒成分	チタン	チタン	チタン	チタン
電子供与体(E1)	トリエチルアルミニウム	トリエチルアルミニウム	トリエチルアルミニウム	トリエチルアルミニウム
電子受与体(E2)	ジイソプロピルジメチルシラン	ジイソプロピルジメチルシラン	ジイソプロピルジメチルシラン	ジイソプロピルジメチルシラン
予備活性化触媒成分の調製				
遷移金属化合物触媒成分	チタン	チタン	チタン	チタン
電子供与体(E1)	トリエチルアルミニウム	トリエチルアルミニウム	トリエチルアルミニウム	トリエチルアルミニウム
電子受与体(E2)	ジイソプロピルジメチルシラン	ジイソプロピルジメチルシラン	ジイソプロピルジメチルシラン	ジイソプロピルジメチルシラン
重合体組成物の製造				
エチレン重合単位含有量	2.4	2.4	2.4	2.4
1-ブテン重合単位含有量	3.9	3.9	3.9	3.9
予備発泡粒子の製造				
樹脂粒子【II】	得られた	得られた	得られた	得られた
型内発泡成形体の製造				
型内発泡成形体	得られた	得られた	得られた	得られた

【0142】(実施例4)

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調製

実施例1と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

【0143】(2) 予備活性化触媒の調製

実施例1において、エチレンによる予備活性化重合条件を変化させてポリエチレン(A)の遷移金属化合物触媒成分1gあたりの生成量(g/g)を47.6より69.3へ変えたことを除いては実施例1と同一の条件で行った。

【0144】(3) オレフィン(共)重合体組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

窒素置換された、内容積110リットルの攪拌機を備えた連続式横型気相重合器(長さ/直径=3.7)に、ポリプロピレンパウダーを25kg導入し、さらに予備活性化触媒スラリーをチタン含有担持型触媒成分として

0.61g/h、トリエチルアルミニウム(有機金属化合物(AL2))およびジイソプロピルジメチルシラン(電子供与体(E2))の15重量%n-ヘキサン溶液をチタン含有担持型触媒成分中のチタン原子に対し、それぞれモル比が90および15となるように連続的に供給した。

【0145】さらに、重合温度70℃の条件下、重合器内の水素濃度のプロピレン濃度に対する比が0.007となるように水素を、さらに重合器内の圧力が2.15MPaを保持するようにプロピレンをそれぞれ重合器内に供給して、プロピレンの気相重合を150時間連続して行った。重合期間中は重合器内の重合体の保有レベルが60容積%に維持するように重合器からポリマーを11kg/hの速度で抜き出した。抜き出したポリマーを、水蒸気を5容積%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、固有粘度 $[\eta]$ が1.81dl

／gであるポリマーを得た。得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率0.38重量%のオレフィン(共)重合体組成物[1]であり、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ は1.69dl/gであった。

【0146】(4) 予備発泡粒子の製造

このオレフィン(共)重合体組成物[1]を100重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.2重量部、1,1,3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタン0.1重量部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト0.01重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、1-ブテン重合体[MFR(190℃測定)4.0g/10min、密度0.900g/cm³、融点104℃]10重量部を混合し、次いでシリンダー設定温度230℃、スクリュウ径40mmの造粒機を用いて樹脂粒子[II]とした。

【0147】この樹脂粒子[II]を100重量部と、水300重量部、第3リン酸カルシウム1.0重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05重量部及び発泡剤として*n*-ブタン25重量部を耐圧密閉容器内に入れ、攪拌して分散液となし、攪拌しながら152℃に昇温した。その後、窒素を導入しながら147℃まで冷却しながら窒素を導入し内圧を3.5MPaとし、窒素を導入し続けながら(内圧3.5MPaを保持)耐圧密閉容器の下端のバルブを開き、分散液を大気圧下の受槽に放出し予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子の性状を表3に示す。

【0148】(5) 型内発泡成形体の製造

この予備発泡粒子0.3MPaの空気雰囲気下に2日間保持した後、成型用金型に充填し151℃の水蒸気45秒間加熱して型内発泡成形体を得た。型内発泡成形体の性状を表3に示す。

【0149】(実施例5)

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調整

実施例1と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調整

実施例1と同一条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) オレフィン(共)重合体組成物の製造(プロピレン本(共)重合)

実施例1と同一条件で、オレフィン(共)重合体組成物[1]を得た。

【0150】(4) 予備発泡粒子の製造

このオレフィン(共)重合体組成物[1]を100重量部と、テトラキス[メチレン-3-(3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.2重量部、1,1,3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタン0.1重量部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト0.01重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部、低密度ポリエチレン[MFR(190℃測定)7.0g/10min、密度0.919g/cm³]10重量部を混合し、次いでシリンダー設定温度230℃、スクリュウ径40mmの造粒機を用いて樹脂粒子[II]とした。実施例1と同一条件で、樹脂粒子[II]を得た。

【0151】実施例2と同一の条件で予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子の性状を表3に示す。

【0152】(5) 型内発泡成形体の製造

この予備発泡粒子0.3MPaの空気雰囲気下に2日間保持した後、成型用金型に充填し、145℃の水蒸気40秒間加熱して型内発泡成形体を得た。得られた型内発泡成形体の性状を表3に示す。

【0153】(比較例4)

(1) 遷移金属化合物触媒成分の調整

実施例1と同一条件で、チタン含有担持型触媒成分を得た。

(2) 予備活性化触媒の調整

比較例1と同一の条件で、予備活性化触媒スラリーを得た。

(3) オレフィン(共)重合体組成物の製造(プロピレンの本(共)重合)

実施例4と同一条件で、固有粘度 $[\eta]$ が1.69dl/gのポリマーを得た。得られたポリマーは(a)成分に該当する予備活性化処理により生成したポリエチレン含有率0.0039重量%のオレフィン(共)重合体組成物[1]であり、(b)成分のポリプロピレンの固有粘度 $[\eta]$ は1.69dl/gであった。

【0156】(4) 予備発泡粒子の製造

実施例4と同一条件で、樹脂粒子[II]を得た。

(5) 型内発泡成形体の製造

実施例4と同一の条件で、予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子の性状を表3に示す。

【0158】(5) 型内発泡成形体の製造

実施例4と同一の条件で、型内発泡成形体を得た。得られた型内発泡成形体の性状を表3に示す。

【0159】

【表3】

	数量例1	数量例2	数量例3
1772 (4) 混合多端线路 (1/2)			
线路长度 (km) (1/2)	1.3	1.4	1.5
(4) 混合			
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.1	1.3	1.1
线路长度 (km) (1/2)	2.2	2.1	1.1
(5) 混合			
(5) 混合			
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.1	1.3	1.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.2	2.1	1.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.3	2.2	1.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.4	2.3	1.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.5	2.4	1.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.6	2.5	1.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.7	2.6	1.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.8	2.7	1.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	2.9	2.8	1.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.0	2.9	1.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.1	3.0	2.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.2	3.1	2.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.3	3.2	2.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.4	3.3	2.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.5	3.4	2.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.6	3.5	2.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.7	3.6	2.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.8	3.7	2.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	3.9	3.8	2.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.0	3.9	2.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.1	4.0	3.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.2	4.1	3.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.3	4.2	3.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.4	4.3	3.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.5	4.4	3.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.6	4.5	3.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.7	4.6	3.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.8	4.7	3.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	4.9	4.8	3.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.0	4.9	3.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.1	5.0	4.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.2	5.1	4.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.3	5.2	4.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.4	5.3	4.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.5	5.4	4.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.6	5.5	4.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.7	5.6	4.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.8	5.7	4.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	5.9	5.8	4.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.0	5.9	4.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.1	6.0	5.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.2	6.1	5.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.3	6.2	5.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.4	6.3	5.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.5	6.4	5.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.6	6.5	5.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.7	6.6	5.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.8	6.7	5.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	6.9	6.8	5.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.0	6.9	5.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.1	7.0	6.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.2	7.1	6.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.3	7.2	6.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.4	7.3	6.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.5	7.4	6.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.6	7.5	6.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.7	7.6	6.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.8	7.7	6.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	7.9	7.8	6.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.0	7.9	6.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.1	8.0	7.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.2	8.1	7.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.3	8.2	7.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.4	8.3	7.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.5	8.4	7.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.6	8.5	7.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.7	8.6	7.6
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.8	8.7	7.7
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	8.9	8.8	7.8
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.0	8.9	7.9
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.1	9.0	8.0
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.2	9.1	8.1
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.3	9.2	8.2
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.4	9.3	8.3
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.5	9.4	8.4
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.6	9.5	8.5
线路长度 (km) (1/2) (1/2)	9.7	9.6	8.6
线路长度 (km) (1/2) (

*型枠等)、産業包装資材(精密機器包装、ガラス陶磁器

包装、工業部品包装等)、車輛・船舶用資材(バンパー
コア、側突バット等)、農林・水産用(カキ用フロート
等)、運輸・物流資材(パレット、通い函等)、スポー
ツ洋品・雑貨用(ボディーボード、スノコ等)等のさま
ざまな用途に使用することができる。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

エチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体等のエチレン系樹脂、シンジオタクチックポリプロピレン、ブテン系樹脂、環状オレフィン系樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・ブテンゴム、エチレン・ヘキセンゴム、エチレン・オクテンゴムなどのエチレン・ハイヤーオレフィンゴム等が挙げられ、1種のみならず2種以上用いることができる。混合量はオレフィン（共）重合体組成物100重量部に対し、最大50重量部程度が好ましい。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正内容】

【0088】更に、本発明のオレフィン（共）重合体組成物に対しては、上述した成分に加えて安定剤として酸*

* 化防止剤、中和剤、耐候剤、紫外線吸収剤、その他添加剤として帯電防止剤、滑剤、難燃剤、着色剤、及びタルク、炭酸カルシウム等の無機充填剤又は有機充填剤（例えば木粉、パルプ、故紙、合成紙、天然繊維、合成繊維など）等を本発明の目的を損なわない範囲で混合することができる。

以 上

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 8 L 23:04)

F ターム (参考) 4F074 AA17A AA24A AA24B BA35
 BA36 BA37 BA39 BA40 BA53
 BA54 BA55 BA56 BA58 CA34
 CA38 CA39 CA49 CA51 DA32
 DA33 DA35 DA36 DA45 DA46
 4J002 BB022 BB111 EA016 EA026
 EB066 FD326 GA00 GC00
 GG00 GL00 GN00
 4J028 AA01A AB01A AC01A AC09A
 AC10A AC27A AC28A AC31A
 AC38A AC39A AC42A BA00A
 BA01B BB00A BB01B BC12B
 BC15B BC16B BC18B BC24B
 BC25B CB22C CB27C CB42C
 CB52C CB53C CB54C CB62C
 CB66C CB68C CB69C CB70C
 CB79C CB87C CB88C DA01
 EA01 EB02 EB04 EC01 EC02
 GA01 GA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.